

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302705

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C08F 2/02
C08F 4/00
C08F 20/10

(21)Application number : 2000-121668

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.2000

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI
UENO HIROSHI

(54) BULK POLYMERIZATION METHOD OF ACRYLIC MONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To conduct a bulk polymerization reaction with a high yield which is less prone to the influence of the temperature without producing a runaway polymerization reaction than the conventional polymerization method with a thermal polymerization initiator.

SOLUTION: The bulk polymerization method of an acrylic monomer comprises polymerizing an acrylic monomer containing an alkyl acrylate and/or an alkyl methacrylate as a main component by using a compound having a thiol group and a carboxyl group as a polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開
特開2001-3
(P2001-315

(43) 公開日 平成13年2月6

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ
C 0 8 F 4/00		C 0 8 F 4/00	4
20/12		20/12	4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L

(21) 出願番号 特願平11-206166

(22) 出願日 平成11年7月21日(1999.7.21)

(71) 出願人 000202350

緑研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番

(72) 発明者 岡本 秀二

埼玉県狭山市上広瀬130 緑研

社研究所内

(72) 発明者 上野 浩

埼玉県狭山市上広瀬130 緑研

社研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリル系単量体の塊状重合法

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のアクリル系単量体の塊状重合法は、重台開始剤として分子内にチオール基を有し2級水酸基を有さない化合物(A)、および、該化合物(A)の触媒として分子内に2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物(B)とを用いて、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を重台させることを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、二成分触媒系で、熱重台開

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基を有し2級水酸基を有さない化合物(A)、および、該化合物(A)の触媒として分子内に2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物(B)とを用いて、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を重合させることを特徴とするアクリル系単量体の塊状重合法。

【請求項2】 前記重合性単量体100モルに対して、前記化合物(A)を0.1〜30.0モルおよび前記化合物(B)を0.01〜2.0モルの範囲にて使用することを特徴とする請求項第1項記載の重合方法。

【請求項3】 前記化合物(A)が、炭素数22以下のアルキル基、炭素数24以下のアルキレンオキサイド基、炭素数18以下のアリル基、反応性シリル基、1級の水酸基、カルボキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の有機基を有する化合物であることを特徴とする請求項第1項記載の重合方法。

【請求項4】 前記化合物(B)が、分子量1000以下であることを特徴とする請求項第1項記載の重合方法。

【請求項5】 上記重合性単量体の重合を、20〜120℃の範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項第1項記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、不活性ガス存在下、重合開始剤として分子内にチオール基を有する化合物、および、前記重合開始剤の触媒として分子内に2級水酸基を有する化合物とを用いて、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を重合させることを特徴とするアクリル系単量体の塊状重合法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体のラジカル重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法および塊状重合法が知られている。これらの重合法のうち、乳化重合法、懸濁重合法、

こうした残存する乳化剤あるいは分散剤残性など、本来のアクリル系重合体が有機物を及ぼす場合が多い。また、溶液重合、有機溶剤を使用するために、重合反応温度、しかも均一系の反応のため、重合体の配合割合等が比較的容易に行うこと、利点があるが、重合の初期段階と後半に、濃度に大きな差が生じ、低分子量体が生じ、分子分布が広がってしまうという問題がある。こうした問題点の解消策として、そこで添加する方法やモノマーの滴下法などで上記問題点を解消しようとする試みがあるが、逆にこうした方法を採用すると、反あるという溶液重合法としての利便性を失う。

【0004】また、溶液重合に反応溶媒、有機溶剤は、一般に連鎖移動を伴う重合は、停止反応や連鎖移動反応などの重合をしまい、こうした有機溶媒の存在が、重合化してしまう。

【0005】さらに、溶液重合により得られる場合、反応時に使用した多量の有機溶剤があり、生産性が低いだけでなく、重合体溶液をそのまま使用した場合には、散による自然環境への負荷が大きくなる。

【0006】これに対して塊状重合法は、剤などを用いる必要がなく、重合に関与するような不純物も含まないので、反応系が均一でなく、得られる重合体中に乳化剤や不純物の混入がなく、さらには目的の重合に、溶媒の除去も不要である。

【0007】しかしながら、一般に、この法では、重合反応速度が著しく速く、これを制御することは困難である。また、重合せずに高温度で生成した重合体は、不均化の末端基が不安定な状態となったり、低分子、逆に先に生成していた重合体からの分解により、重合体の分解やゲル化が起

することを目的としている。

【発明の概要】本発明は、不活性ガス雰囲気下で重合開始剤として分子内にチオール基を有し2級水酸基を有しない化合物、および、重合開始剤の触媒として2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物、アクリル酸アルキルエステルまたは、アルキルエステルを主成分とする重合性単量体とを含有する組成物を特徴としている。

【0013】本発明は、アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体のような非常に反応性の高い単量体を用いているが、不活性ガス雰囲気下、重合剤を用いて分子内にチオール基を有し2級水酸基を有する重合開始剤の触媒として分子内に2級水酸基を有さない化合物とを用いる。この条件下で、状態重合反応が暴走することなく、穏和な重合反応を行うことができ、得られる重合体の分子量が狭く、また、ゲル化物の生成など予定しない副反応が生成しにくい。さらに、他の反応開始剤や重合剤などが反応系に共存する必要はない。本発明の重合剤を用いて2段階重合を行う必要もない。

【発明の具体的説明】次に、本発明の重
具体的に説明する。

【００１５】本発明は、不活性ガス雰囲気下において、分子内にチオール基を有し２級水酸基を有しない化合物（Ａ）と２級水酸基を有しチオール基を有しない化合物（Ｂ）とを用いて、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステル成分とする重合性単量体を塊状重合させる。

【0016】本発明において、分子内に
し2級水酸基を有さない化合物(A)の
は、エチルメルカプタン、ブチルメルカ
ルメルカプタン、オクチルメルカプタン、
シルメルカプタン、ターシャリードデシ
等のアルキルチオール類；メトキシメル
キシメルカプタン、ブトキシメルカプタ
チルメルカプタン、エトキシブチルメル

【0010】このように従来のメルカブタンを用いた不飽和単骨体の塩状重合反応においては、メルカブタンは

45

ベンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタ
エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、
ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリ
ルが挙げられる。

【0021】本発明で使用する重合性単
ル酸アルキルエステルまたはメタクリル
テルの1種類の単量体でも良いが、2種
を組合わせても良い。更に、アクリル酸
ルまたはメタクリル酸アルキルエステ
ルを組合わせても良く、例えば以下に示す
ことができる。(メタ)アクリル酸およ
リル酸アルカリ金属塩などの塩；(メタ
エニル、(メタ)アクリル酸ベンジルの
アクリル酸アリールエステル；(メタ)
キシエチル、(メタ)アクリル酸エトキ
タ)アクリル酸プロポキシエチル、(メ
プトキシエチル、(メタ)アクリル酸エ
のような(メタ)アクリル酸アルコキシ
レングリコールのジ(メタ)アクリル酸
チレングリコールのジ(メタ)アクリル
リエチレングリコールのジ(メタ)アク
ル、ポリエチレングリコールのジ(メタ
ステル、プロピレングリコールのジ(メ
エスエル、ジプロピレングリコールのジ
ル酸エスエル、トリプロピレングリコー
アクリル酸エステルのような(ポリ)ア
ールのジ(メタ)アクリル酸エステル；
プロバントリ(メタ)アクリル酸エステ
(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)
ル；酢酸ビニル；塩化ビニル；塩化ビニ
タ)アクリル酸-2-クロロエチル、メタ
クロロエチルのようなハロゲン化ビニル
タ)アクリル酸シクロヘキシルのような
ルの(メタ)アクリル酸エステル；2-
キサゾリン、2-ビニル-5-メチル
ン、2-イソプロペニル-2-オキサゾ
キサゾリン基含有重合性化合物；(メタ
アジリジン、(メタ)アクリル酸-2-
チルのようなアジリジン基含有重合性化
リシジルエーテル、(メタ)アクリル酸

20

30

40

イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸、これらの塩並びにこれらの（部分）エステル化合物および酸無水物；2-クロルエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、2-メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有ビニル化合物単量体；ならびに、エチルデンノルボルネン、ビペリジン、イソブレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロブタジエン、メチルブタジエンのようなジエン化合物。

【0022】その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類等（例えば、フッ素系マクロモノマー、シリコン含有マクロモノマー等）を例示することができる。

【0023】本発明の塊状重合法は、分子内にチオール基を有し2級水酸基を有さない化合物（A）および2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物（B）以外の溶媒を實質的に使用しない条件で反応させる。ただし、化合物（A）および化合物（B）を単量体全体に均一に分散させるために、極微量の溶媒に溶解もしくは分散させる際に使用する溶媒、原材料中に残存する溶媒など重合反応に影響を与えない程度の溶媒は含んでも良い。

【0024】本発明において、チオール基を有し2級水酸基を有さない化合物（A）は、重合性単量体の不飽和基モル数100に対し、チオール基モル数として0.1～50モル、好ましくは0.1～30モルの範囲内で使用される。また、2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物（B）は、重合性単量体の不飽和基モル数100に対し、2級水酸基モル数として0.01～2.0の範囲内で使用される。さらに、化合物（B）は、化合物（A）に対してチオール基の当モル以下の範囲で使用することが好ましい。重合性単量体の不飽和基モル数100に対し、化合物（A）のチオール基モル数が0.1モ

重合開始剤を併用することもできる。この剤を併用した場合であっても本発明の塊状重合することなく円滑に進行する。

【0026】また、この塊状重合反応は、の種類によって、加熱あるいは加温下に行うし、冷却しながら行うこともできる。塊状重合反応温度は、反応系における沸点する必要がある。例えば、化合物（B）パノールを使用する場合、常圧では重合10℃以下で行うことが好ましい。反応系の沸点を越える場合であっても、重合反応温度の範囲内に設定することが好ましく、さ0℃の範囲内に設定することが特に好ま温度を上記範囲内に設定することにより、および化合物（B）が、効率よくそれぞ使用することができる。使用する重合性単量体活性にもよるが、比較的重合性の高いアル系の重合性単量体を用いた場合でも、未満とした場合、化合物（A）および化性が低くなり、充分な重合率を得るため長くなり、効率が悪い。さらに、メタクように重合活性が比較的低い単量体を用20℃以上の条件であれば、充分な重合できる。また、反応温度を150℃以上重合性単量体の活性にもよるが、アクリ、ステルなどは、熱開始による重合も併発化合物（A）を開始剤として生成した重合始により生成した重合体を含むこととな体が得られないばかりでなく、重合反応による暴走反応の危険がある。重合温度と設定することにより、生成する重合体れ、また、反応を暴走させることなく、持することができる。

【0027】本発明の塊状重合反応は、してN-ドデシルメルカプタン、化合物ーオクタノールを例にして説明すると、できないが、以下のように進行するもの

【0028】最初の段階で、N-ドデジのチオール基の水素原子が2-オクタノ基に引き寄せられ、チオラジカル（・S

抜きをされたN-ドデシルメルカプタンラジカルは、ふたたび、開始末端としてモノマー付加する場合と、成長ラジカルと再結合し、停止剤として重合体末端に付加する。

【0029】したがって、本発明の塊状重合法によって得られる重合体の分子末端は、N-ドデシルメルカプタンから水素が脱離した残基もしくは水素原子で構成される分子が大多数である。よって、本発明の塊状重合法によって得られる重合体は、従来の重合開始剤切片や、単重合体の不均化停止による不飽和基を末端に有することがなく、貯蔵安定性、耐熱性に優れている。

【0030】上記のように、化合物(A)及び化合物(B)を重合開始のために使用することにより、この塊状重合の反応率は、通常は50%以上、好ましくは70%以上になる。このように反応率が高いにも拘わらず、例えばアクリル酸エステルのような反応性の高い重合性不飽和化合物を用いた場合であっても、反応が暴走することがなく、安定に塊状重合反応をさせることができる。

【0031】上記のようにして製造される塊状重合体(組成物を含む)は、使用する重合性単重合体の種類、化合物(A)および化合物(B)の種類および量によって異なるが、数平均分子量は、500~100000の範囲内にあり、重量平均分子量は、通常は1000~300000の範囲内にある。

【0032】こうして得られた塊状重合体は、必要に応じて精製されて、通常の重合体と同様に使用される。

【0033】

【発明の効果】本発明は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単重合体のような非常に反応性の高い単重合体を主成分としているが、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤として分子内にチオール基を有し2級水酸基を有さない化合物および重合開始剤の触媒として分子内に2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物とを用いることにより、塊状重合反応が暴走することなく、穏和な条件で塊状重合反応を行うことができ、得られる重合体の分子量分布が狭く、ゲル化物の生成など予定していない重合物が生成しにくい。また、他の反応開始剤、たとえば酸素などが反応系に共存する必要はないし、他の反応開始剤を用

環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル重合部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物に穏やかに加熱した。

【0036】次いで、十分に窒素ガスでデシルメルカプタン4重合部および2-デシルメルカプタンおよび2-オクタノール中のフラスコ内の温度が40℃に維持さ

【0037】4時間経過後、反応物の温度を上げ、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾで5重量%に希釈した溶液)を20重量%を停止させた。

【0038】こうして得られた反応物の温度を測定して、重合率を求めた。その結果、5.7%であり、上記重合の際に重合反応が認められなかった。

【0039】

【実施例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、環流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素ガスで満たし、このフラスコにメタクリル酸エチル部、メタクリル酸メチル2.5重合部、ブチルメルカプタン20重合部、e c-ブチルアルコール4重合部を仕込み、この混合物に穏やかに窒素ガスを吹き込み、混合物を70℃まで加熱した。この温度を続けた。

【0040】6時間経過後、反応物の温度を測定して、重合率を求めた。その結果、%であり、上記重合の際に重合反応の暴走が認められなかった。

【0041】こうして得られた反応物の温度を測定して、重合率を求めた。その結果、%であり、上記重合の際に重合反応の暴走が認められなかった。

【0042】

し、フラスコの内容物100重畳部をガラス瓶に秤り取り、密栓して10℃に保たれた冷暗所に15日間保存した。一方、フラスコ内の反応物に、ベンゾキノン溶液（ベンゾキノンをTHFで5重畳%に希釈した溶液）を200重畳部添加して重合を停止させた。

【0044】こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量についてガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は60%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0045】15日経過後、ガラス瓶内の反応物に、ベンゾキノン溶液（ベンゾキノンをTHFで5重畳%に希釈した溶液）を20重畳部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は92.2%であり、上記保存の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0046】

【実施例4】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸-2エチルヘキシル1000重畳部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物を70℃の温度に穏やかに加熱した。

【0047】次いで、充分に窒素ガスで置換したN-ドデシルメルカプタン80重畳部及び2-オクタノール20重畳部を、攪拌下にフラスコ内に添加した。N-ドデシルメルカプタン及び2-オクタノールを添加後、攪拌中のフラスコ内の温度が70℃に維持されるように冷却および加温を行いながら、3時間反応させた。

【0048】3時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾキノンをTHFで5重畳%に希釈した溶液）を200重畳部添加し、重合を停止させた。

【0049】こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は79.6%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0052】

【実施例5】攪拌装置、窒素ガス導入管、環流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素後、このフラスコにアクリル酸エチル5-ドデシルメルカプタン20重畳部および5重畳部を仕込み、窒素ガスを導入すコの内容物を25℃の温度に維持しながらこの温度で5日間重合を続けた。

【0053】5日間経過後、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾキノンをTHFで5重畳%に希釈した溶液）を100重畳部添加し、重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、重合率は92.8%であり、実際に重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0054】

【比較例1】攪拌装置、窒素ガス導入管、環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸10重畳部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物を70℃の温度に穏やかに加熱した。

【0055】次いで、充分に窒素ガスで置換したN-ドデシルメルカプタン80重畳部を、攪拌下にフラスコ内に添加した。N-ドデシルメルカプタン中のフラスコ内の温度が70℃に維持されるように冷却および加温を行いながら、3時間反応させた。

【0056】3時間経過後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾキノンをTHFで5重畳%に希釈した溶液）を10重畳部添加し、重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は2%が著しく低かった。

【0057】

【比較例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸1000重畳部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容物を70℃の温度に穏やかに加熱した。

一残存量をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は0%であり、重合が進行していなかった。

【0060】

【比較例3】攪拌装置、空気導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸-2-エチルヘキシル1000重合部を仕込み、フラスコ内に空気を吹き込み、フラスコ内を空気で満たしながら、フラスコの内容物を75℃の温度に緩やかに加熱した。

【0061】次いで、N-ドデシルメルカプタン80重合部及び2-オクタノール20重合部を、攪拌下にフラスコ内に添加した。N-ドデシルメルカプタン及び2-*

*オクタノールを添加後、攪拌中のフラスコ0℃に維持されるように冷却および加温、3時間反応させた。

【0062】3時間経過後、反応物の温し、反応物にベンゾキノン溶液（ベンゾで5重合%に希釈した溶液）を200重合を停止させた。

【0063】こうして得られた反応物において、モノマー残存量をガスクロマトグラフィーで測定して、重合率を求めた。その結果、4.3%であり、酸素により重合が阻害

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J015 EA03 EA05

4J100 AC03Q AC04Q AE09Q AE18Q
AG04Q AG08Q AJ01Q AJ02Q
AJ03Q AJ08Q AJ09Q AK08Q
AK31Q AK32Q AL03P AL04P
AL05P AL08Q AL09Q AL11Q
AL14Q AL34Q AL36Q AL44Q
AL62Q AL63Q AL66Q AM02Q
AM15Q AM21Q AN04Q AP16Q
AQ06Q AQ15Q AR16Q AS01Q
AS02Q AS03Q AS04Q AS07Q
AS15Q AU21Q BA02Q BA03Q
BA04Q BA05Q BA06Q BA08Q
BA20Q BA77Q BB01Q BB07Q
BC04Q BC43Q BC54Q CA01
CA04 FA03 FA18 FA27 FA28